



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨⑦ EP 0 578 408 B 1

⑩ **DE 693 28 394 T 2**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/56

C 04 B 38/06
F 16 C 33/04
F 16 J 15/34

- ②① Deutsches Aktenzeichen: 693 28 394.7
- ⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 93 304 946.2
- ⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 24. 6. 1993
- ⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 12. 1. 1994
- ⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 19. 4. 2000
- ④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 31. 8. 2000

⑩③ Unionspriorität:

910042	08. 07. 1992	US
23769	26. 02. 1993	US
65037	25. 05. 1993	US

⑦③ Patentinhaber:

The Carborundum Co., Cleveland, Ohio, US

⑦④ Vertreter:

Lederer, Keller & Riederer, 80538 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

⑦② Erfinder:

Divakar, Ramish, East Amherst, New York 14051,
US; Lau, Sai-Kwing, East Amherst, New York 14051,
US

Handwritten signature and notes:
Patentanwalt
Lederer, Keller & Riederer
München

⑤④ Siliciumcarbid mit kontrollierter Porosität

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG. 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 693 28 394 T 2

DE 693 28 394 T 2

31.03.00

Anmeldung Nr. 93304946.2-1218

8317(5964)

THE CARBORUNDUM COMPANY
200 Public Square, 7A
Cleveland, Ohio 44114-2375/US

Siliciumcarbid mit kontrollierter Porosität

Diese Erfindung liegt auf dem Gebiet der keramischen Materialien und Verfahren. Insbesondere ist diese Erfindung auf einen gesinterten Siliciumcarbid-Körper gerichtet, enthaltend eine gesteuerte poröse Phase, als auch auf die rohe Beschickung, aus welcher der Körper hergestellt ist, auf das Verfahren, durch welches die rohe Beschickung in den fertiggestellten Körper umgewandelt wird, und auf ein mechanisches Abschlußteil, hergestellt aus dem gesinterten Siliciumcarbid.

Eine Anzahl der Anwendungen für Siliciumcarbid hängt von den Reibungs- und Verschleiß-(tribologischen)-Eigenschaften des Materials ab, zusätzlich zu seinen außerordentlichen thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften. Diese Anwendungen schließen beispielsweise mechanische Abschlußteile, Ventilheber und Düsen ein. Mechanische Abschluß-Verwendungen sind insofern besonders verlangt, weil die Abschlußgrenzfläche sowohl großen Druckbeanspruchungen (P), normal zu der Oberfläche und hohen Umlaufgeschwindigkeiten oder gleitenden Geschwindigkeiten (V) unterworfen sind. In der Bewertung des Verhaltens von mechanischen Abschlußteilen ist das Produkt (PV), welches die Betriebsbedingungen des Verfahrens beschreibt, ein wichtiger Parameter.

Die wichtigste Funktion eines in einer Pumpe oder in einem Rührapparat verwendeten mechanischen Abschlusses ist das verlässliche Abdichten der Arbeitsflüssigkeit. In den meisten Fällen dient diese Arbeitsflüssigkeit auch zur Schmierung der Abschlußgrenzfläche. Im allgemeinen ist sie kein gutes Schmiermittel. Daher ist der Zustand der Schmierung an der Abschlußgrenzfläche derart, daß ein wesentlicher Oberflächen-Unebenheitskontakt er-

folgt, häufig an der Abschlußgrenzfläche, insbesondere während der Inbetriebnahme (auch als "Randschmierung" bekannt). Außerdem treten instabile Zustände während des Betriebs (üblicherweise als "Instabilitäten" bezeichnet) auf, wo das Schmiermittel infolge der erzeugten Wärme verdampfen kann. Ein solcher massiver Kontakt oder eine Instabilität kann zu einem übermäßigen Verschleiß von einer oder mehreren der entsprechenden Flächen, und folglich zu einem vorzeitigen Versagen des mechanischen Abschlusses, führen. Daher ist es vorteilhaft, daß ein Abschlußteil entweder eine innewohnende selbst-schmierende Qualität besitzt oder anderenfalls einzigartige innewohnende Merkmale hat, die helfen, einen stabilen, hydrodynamischen Schmierfilm instandzuhalten, der die zwei entsprechenden Flächen trennt. Graphit, Bornitrid und Silicone sind selbst-schmierend, jedoch ist Siliciumcarbid selbst nicht eine dieser Verbindungen. Jedoch hilft die Porosität in dem Siliciumcarbid, einen hydrodynamischen Schmierfilm zwischen den Kontaktbehandlungsflächen aufrechtzuerhalten.

Siliciumcarbid der theoretischen Dichte von 3,21 Gramm pro Kubikzentimeter (g/cm^3) ist selten in kommerziellen Anwendungen zu sehen, und das Siliciumcarbid von geringerer Dichte, welches gewöhnlich verwendet wird, enthält eine zweite Porenphase. Diese Poren können unausgefüllt oder mit Silicium oder irgendeinem anderen Material gefüllt sein, in Abhängigkeit von dem Verarbeitungsweg und den gewünschten Eigenschaften. Die Porosität von einigen Volumprozent ist in vielen Siliciumcarbid-Anmeldungen kein Faktor und ist gewöhnlich ignoriert. Die US-Patentschriften 4 179 299 und 4 312 954 beschreiben Siliciumcarbid von weniger als der theoretischen Dichte, und das darin offenbarte Siliciumcarbid kann in vielen kommerziellen mechanischen Abschlußanwendungen gebunden werden. Ein neueres Patent, die US-Patentschrift 4 525 461, offenbart ein gesintertes Siliciumcarbid, welches auch Graphit enthält. Dieses graphitisierte Siliciumcarbid, von dem gesagt wird, daß es selbst-schmierend und in mechanischen Abschlußanwendungen brauchbar ist, enthält auch Poren. Daher sind gesinterte Siliciumcarbid-Körper, welche Poren enthalten, nicht als solche neu. Jedoch ist das absichtliche Inkorporieren

von Poren mit bestimmter Größe und Form eine neuentstandene Entwicklung.

Die Verwendung von verschiedenen Formen von Siliciumcarbid in Abschlußanwendungen wurde von Lashway in Lubrication Engineering, 40, 356 (1984) beschrieben. Unter den von Lashway untersuchten Formen von Siliciumcarbid war ein gesintertes Siliciumcarbid, das Poren enthielt; die Art und Weise, in welcher es hergestellt worden war, wurde nicht offenbart. Die Poren in diesem Siliciumcarbid, umfassend 8 bis 10 Volumprozent (nachstehend als "Vol.-%" angegeben) des Körpers, waren geschlossen und klein und in der Größenordnung von 20 Mikron. Lashway führte das überlegene Abschlußflächen-Verfahren des porösen Siliciumcarbids auf seine Fähigkeit zurück, einen hydrodynamischen Film der isolierten Flüssigkeit auf der Abschlußfläche zurückzubehalten. Für die Zwecke dieser Anwendung, Vol.-% Porosität = $100 - 100 \times [\text{beobachtete Dichte/theoretische Dichte}]$.

Obwohl möglicherweise brauchbar, war die Einführung der Porosität in einen gesinterten Siliciumcarbid-Körper durch Variationen in der Sinterungszeit/Temperaturprofil nicht reproduzierbar genug, um es dieser Arbeitsweise zu ermöglichen, für die Herstellung von kommerziellem porösen Material verwendet zu werden. Daher weisen solche Materialien nicht die nachstehend erwähnte "gesteuerte" Porosität auf.

Ein anderes Verfahren, das poröses gesintertes Siliciumcarbid herstellen kann, umfaßt die Reduktion in der Menge der Sinterhilfen. Dieses Verfahren verringert die Verdichtung, und ein poröserer Keramikkörper wird hergestellt. Die Kontrolle über dieses Verfahren ist das Hauptabschreckungsmittel für seine Verwendung. Die genaue Kontrolle der Rohmaterialien ist notwendig, um dieses Verfahren betriebssicher zu machen. Dies ist mit heutigen Materialien bei annehmbaren Kosten nicht möglich, was die Bearbeitungsfenster für dieses Verfahren sehr klein und schwer vorhersagbar macht.

Poröse gesinterte Keramik kann auch durch Zusatz von anderen Materialien hergestellt sein, die thermisch abbauen und/oder schrumpfen, wie Cellulose, Pflanzenprodukte von vielen Typen

und Formen/Größen, und anorganische Materialien, wie Glas oder Tieftemperatur-Keramik. Diese Materialien können jedoch Schwierigkeiten im Mischen mit dem feinen Siliciumcarbid-Pulver bieten und ferner können sie mit dem Sinterungsmechanismus einwirken.

Vereinbart mit dem Lashway-Bericht von 1983 wurde in der Deutschen Offenlegungsschrift DE 3 927 300, offengelegt am 2. Februar 1990, offenbart, daß gesinterte Siliciumcarbid-Körper mit einer Porosität zwischen 4 Vol.-% und 13 Vol.-%, worin die Poren durchschnittlich zwischen 10 Mikron und 40 Mikron im Durchmesser sind, überlegene mechanische Verschlüsse bereitstellen. Solche porösen Körper wurden hergestellt durch Einführen von sphärischen organischen Polymerkugeln in die rohe Beschickung, aus welcher die Rohkörper hergestellt wurden, und anschließendes Erhitzen der Rohkörper zum Entfernen des organischen Teils und Sintern des Körpers. Es wurde gesagt, daß bei Porenvolumina von weniger als 4 Vol.-% die Porosität nicht ausreichend war, um die Verbesserung zu bewirken, während bei Porenvolumina von größer als 13 Vol.-% die Festigkeit des Körpers nachteilig beeinflusst war, und die miteinander in Verbindung gebrachten Poren eine Leakage des Verschlusses bewirken. Ferner war, wenn der durchschnittliche Porendurchmesser weniger als 10 Mikron betrug, die Schmierflüssigkeit in den Poren nicht ausreichend vorhanden, während bei Porendurchmessern von größer als 40 Mikron der Kohlenstoffverschleiß-Frontverschleiß beschleunigt war und Verschluß-leakage erfolgte. Es wurde gesagt, daß die Poren gerundet sein müssen, um Druckansammlung in dem gesinterten Körper zu vermeiden.

In Anbetracht dessen, daß die Einführung der Porosität in einen gesinterten Siliciumcarbid-Körper durch Einführen von organischen Polymerkugeln in die rohe Beschickung (siehe EP-A-486 336) bewirkt sein kann, ist es möglich, daß diese Arbeitsweise zu unerwünschten Ergebnissen führen kann. Zum Beispiel muß das Polymere aus dem Keramikkörper entfernt werden, wenn Poren erzeugt werden sollen. Dies wurde bis jetzt durch thermische Zersetzung des Polymeren durchgeführt, entweder vor oder während des Sintervorgangs. Es wurde jedoch bemerkt, daß in Abhängigkeit von

dem Typ des ausgewählten Polymeren die versuchte Entfernung zu einem Carbonisieren der Polymerkugeln führen kann. Bis zu dem Ausmaß bleiben restliche Zersetzungsprodukte, wie Kohlenstoff, zurück; sie bilden Verunreinigungen, welche die physikalischen Eigenschaften des Keramikkörpers beeinflussen können.

Die Anwesenheit von Poren in Siliciumcarbid kann für seine Leistung bis zu dem Umfang der physikalischen Eigenschaften des Sinterkörpers, beeinflussend sein Verhalten, schädlich sein. In dieser Hinsicht berichteten Seshadri et al., Ceramic Trans., 2, 215 (1987) die Herstellung von gesinterten Siliciumcarbid-Körpern mit einer Reihe von Porositäten in dem Bereich von 1 bis 7,5 Vol.-% durch Änderung der Sinterungsparameter und der Kohlenstoffzusätze. Die Biegefestigkeit der resultierenden gesinterten Siliciumcarbid-Körper wurde als unempfindlich zu der Porosität bis zu einer Porosität von 7 Vol.-% angegeben, jedoch wurden die elastischen Konstanten und die Frakturzähigkeit erheblich beeinflusst.

Es ist wohlbekannt, daß die schädliche Wirkung eines strukturellen Fehlers auf die mechanischen Eigenschaften eines keramischen Körpers direkt auf die Größe des Fehlers bezogen ist. Wenn die Poren in einem keramischen Körper nicht frei, sondern untereinander verbunden sind, ist die effektive Größe des Fehlers drastisch erhöht.

Daher ist an dieser Stelle ein Alternativverfahren für die Einführung einer gesteuerten Menge an Porosität in einen gesinterten Siliciumcarbid-Körper erforderlich. Unter den verschiedenen verfügbaren Arbeitsweisen ist die Zugabe von organischen flüchtigen Polymerkugeln zu der rohen Beschickung überlegen, im Prinzip, zu Verfahren, welches sich auf das Manipulieren der Sinterungsparameter stützen. Unter Verwendung von flüchtigen Polymerkugeln sollte es möglich sein, sich Siliciumcarbid mit "gesteuerter Porosität" vorzustellen, worin Porengröße, Form, Quantität und Verteilung von Charge zu Charge reproduziert sein können.

Folglich sieht diese Erfindung in einer Ausführungsform einen Siliciumcarbid-Sinterkörper vor, umfassend gesteuerte Poro-

sität in dem Bereich von 2 bis 12 Vol.-%, worin die Poren unabhängig voneinander verteilt sind, gleichmäßig verteilt durch den Körper, und einen Nenndurchmesser von 50 bis 500 Mikron haben. Die Unabhängigkeit der Poren voneinander ist gesichert durch Adjustieren der Größe der flüchtigen Polymerkugeln, verwendet bei der Herstellung des Körpers und deren Zahl, so daß die Porosität in dem Sinterkörper 12 Vol.-% nicht übersteigt.

In einer anderen Ausführungsform sieht diese Erfindung eine rohe Beschickung für die Herstellung des vorerwähnten Siliciumcarbid-Sinterkörpers vor, wobei die erwähnte rohe Beschickung enthält: 75 bis 95 Gew.-% Siliciumcarbid; 0,5 bis 7 Gew.-% flüchtiges Polymeres; 0,3 bis 3 Gew.-% eines Sinterelements, ausgewählt aus Bor, Aluminium oder Mischungen derselben, 0,3 bis 20 Gew.-% Kohlenstoff-Ausgangsstoff; 1,2 bis 5 Gew.-% Bindemittel; zumindest ein Tensid; und, wahlweise, geringere Mengen an Schmiermittel.

In einer anderen Ausführungsform sieht die Erfindung ein Verfahren für die Herstellung des vorerwähnten porösen Siliciumcarbid-Sinterkörpers aus der vorstehend beschriebenen rohen Beschickung vor. Das Verfahren umfaßt:

- (a) Bereitstellen der rohen Beschickung als eine Mischung durch Mischen des Siliciumcarbids, der Borquelle, der Kohlenstoffquelle und des Bindemittels;
- (b) Bereitstellen einer Dispersion, enthaltend ein flüchtiges Polymeres, dispergiert in einem inerten Lösungsmittel, und zumindest ein Tensid;
- (c) Rühren der erwähnten rohen Beschickungsmischung und Zusetzen der erwähnten Dispersion unter Herstellung einer Aufschlammung;
- (d) Trocknen der erwähnten Aufschlammung, liefernd eine rohe Beschickungsmischung als ein fließfähiges Pulver;
- (e) Verdichten des erwähnten rohen Beschickungspulvers in einen Rohkörper von gewünschter Form; und
- (f) Sintern des erwähnten Rohkörpers bei einer Temperatur zwischen 2060°C bis 2200°C unter einer Inertatmosphäre.

In einer weiteren Ausführungsform sieht die Erfindung ein mechanisches Abschlußteil vor, enthaltend den oben-erwähnten Siliciumcarbid-Sinterkörper.

Die vorliegende Erfindung, welche den Weg und die Mittel einschließt, durch welche sie ausgeführt werden kann, wird durch Bezugnahme auf die Zeichnungen aufgeklärt, welche diese Beschreibung begleiten und durch die detaillierte Schilderung, welche folgt.

Fig. 1 ist eine Mikrophotographie beim 100fachen eines ungeätzten, unterteilten Siliciumcarbid-Sinterkörpers, hergestellt gemäß nachstehendem Beispiel 2.

Fig. 2 ist eine Mikrophotographie beim 200fachen eines ungeätzten, unterteilten Siliciumcarbid-Sinterkörpers, hergestellt gemäß nachstehendem Beispiel 5.

Fig. 3 ist ein zeichnerischer Ablaufplan, erläuternd das Verfahren dieser Erfindung.

Fig. 4 ist eine perspektivische Schnittzeichnung, zeigend ein mechanisches Abschlußteil innerhalb des Rahmens dieser Erfindung.

Fig. 5 ist eine Seitenrißansicht, teilweise im Querschnitt, zeigend ein mechanisches Abschlußteil dieser Erfindung, wie es in einer mechanischen Abschlußanwendung verwendet werden kann.

Die Anwendung dieser Erfindung hängt nicht von der spezifischen Natur des Siliciumcarbid-Ausgangsmaterials ab. Obwohl auf keinen Fall notwendig, wird es bevorzugt, daß das Siliciumcarbid die Alpha-, nicht-kubische kristalline Form ist, da die Alpha-Form weniger kostspielig ist und leichter erhalten wird, als die Beta-, kubisch kristalline Form. Es ist besonders bevorzugt, daß das Alpha-Siliciumcarbid eine "gleichachsige" Morphologie aufweist, wie in der US-Patentschrift 4 179 299 beschrieben, mit anderen Worten, die gesinterten Siliciumcarbid-Körner haben eine Verhältniszahl von überwiegend nicht mehr als 3 : 1. Die gleichachsige Morphologie sieht daher eine relativ feine Korngröße vor. Jedoch kann die Beta-Form, oder Mischungen von Alpha- und Beta-kristallinem Material, verwendet werden, wie amorphes, nicht-kristallines Siliciumcarbid-Pulver, vorausge-

setzt, daß die durchschnittliche Korngröße den nachstehend spezifizierten Anforderungen entspricht. Das zur Herstellung der gesinterten Körper dieser Erfindung verwendete Verfahren verursacht kein wesentliches Ausmaß an Phasentransformation, so daß der Kristallhabitus des Siliciumcarbid-Ausgangsmaterials im wesentlichen in dem fertiggestellten gesinterten Keramikkörper festgehalten wird.

Das Siliciumcarbid-Ausgangsmaterial kann aus irgendeiner Reihe von Quellen gewonnen sein. Dampfphase-umgesetztes Material wird in feiner Teilchengröße hergestellt und kann, falls gewünscht, verwendet werden. Größeres Material kann kugelmahlen oder anderenfalls in der Größe reduziert sein, bis ausreichende Mengen an feinem Siliciumcarbid erhalten werden, und die geeignete Größe von Siliciumcarbid kann aus dem kugelmahlenen Produkt durch übliche Mittel, wie durch Wassersedimentation oder Absiebung, ausgewählt werden. Auf jeden Fall wird es bevorzugt, daß das Siliciumcarbid-Material mit Säure (wie Fluorwasserstoff- und/oder Salpetersäuren, insbesondere Mischungen von Fluorwasserstoff- und Salpetersäuren) behandelt sein sollte, zur Entfernung von Fremdmaterialien, welche sich in den Sinterungsprozeß einmischen können.

Gemäß der Erfindung werden poröse, gesinterte Keramikkörper mit Dichten von mehr als $2,8 \text{ g/cm}^3$, entsprechend zumindest 88 Prozent der theoretischen Dichte von Siliciumcarbid, und mit nicht mehr als 12 Vol.-% Poren, leicht hergestellt und gewöhnlich benötigt, um ernstliche Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des gesinterten Körpers zu vermeiden. Obwohl die Dichte so niedrig wie $2,8 \text{ g/cm}^3$ (Porosität von 12 Vol.-%) sein kann, wird eine Sinterdichte von zumindest $2,85 \text{ g/cm}^3$, entsprechend von nicht mehr als 11,3 Vol.-% Poren, bevorzugt. Es wird angenommen, daß die zur wesentlichen Beeinflussung der tribologischen Eigenschaften des gesinterten Körpers benötigte minimale Porosität 2 Vol.-% (entsprechend einer Dichte von $3,15 \text{ g/cm}^3$) beträgt, jedoch ist 3 bis 4 Vol.-% die bevorzugte untere Grenze. Besonders bevorzugt übersteigt die Porosität des Körpers nicht 9 Vol.-%, entsprechend einer Dichte von etwa $2,92 \text{ g/cm}^3$, wobei die

Poren darin im allgemeinen sphärisch und gleichmäßig innerhalb des Siliciumcarbids verteilt sind, wobei die Poren einen Nenn-durchmesser zwischen 50 bis 500 Mikron, bevorzugterweise von 50 bis 200 Mikron, und besonders bevorzugt von 50 bis 100 Mikron, haben. Solche Körper können "wie sie sind" für Anwendungen, wie mechanische Abschlußteile, verwendet werden, oder sie können bis zu der gewünschten Größe und Form bei einer niedrigeren Dichte maschinell bearbeitet sein und später einer weiteren Feuerung zur Herstellung einer zusätzlichen Verdichtung unterworfen werden.

Der gesinterte Keramikkörper gemäß der vorliegenden Erfindung enthält von 91 bis 99 Gew.-% Siliciumcarbid. Der gesinterte Körper enthält ferner von 0,5 bis 5 Gew.-% Kohlenstoff; von 0,15 bis 3 Gew.-% eines Sinterelements, ausgewählt aus Bor, Aluminium oder Mischungen derselben; und bis zu 1,0 Gew.-% zusätzlichen Kohlenstoff, welcher chemisch mit dem Sinterelement, wie Bor als Borcarbid oder Aluminium als Aluminiumcarbid, verbunden ist. Alle Gewichtsprozentsätze hierin sind mit Bezug auf das Gesamtgewicht des Körpers oder der Beschickung spezifiziert, es sei denn, daß etwas anderes angegeben wird.

In bevorzugten Ausführungsformen enthält der gesinterte Keramikkörper von 0,5 bis 4 Gew.-% Kohlenstoff, verbunden mit carbonisiertem organischen Material, von 0,2 bis 0,4 Gew.-% Bor wie Borcarbid, und 0,05 bis 0,11 Gew.-% zusätzlichen Kohlenstoff, chemisch verbunden mit dem Bor, wobei der Rest der Zusammensetzung Siliciumcarbid ist. Besonders bevorzugt enthält der gesinterte Keramikkörper 98 bis 99 Gew.-% Siliciumcarbid, 1 bis 1,5 Gew.-% carbonisiertes organisches Material, 0,25 bis 0,36 Gew.-% Bor als Borcarbid, und 0,07 bis 0,10 Gew.-% zusätzlichen Kohlenstoff, chemisch verbunden mit dem Bor.

Bei der Spezifizierung des Gehalts des Sinterelements in dem gesinterten Keramikkörper ist es nicht beabsichtigt, die Form zu beschränken, in welcher das Sinterelement zugegen sein kann; in anderen Worten kann Bor als elementares Bor oder kombiniert in Borverbindungen, wie Borcarbid, vorhanden sein. Allerdings wird in den meisten Fällen das Sinterelement als ein Teil einer

Verbindung vorhanden sein, die ein solches Element, wie Borcarbid, in dem fertiggestellten gesinterten Keramikkörper enthält. Der Ausdruck "zusätzlicher Kohlenstoff" bedeutet Kohlenstoff, welcher chemisch mit dem Sinterelement verbunden und in weitem Umfang als in einer Menge von bis zu 1,0 Gew.-% vorhanden spezifiziert ist. Daher ist dieser zusätzliche Kohlenstoff eine wahlfreie Komponente in dem resultierenden gesinterten Keramikkörper. Die Menge von solchem zusätzlich vorhandenen Kohlenstoff wird selbstverständlich von der Menge des Kohlenstoffs abhängen, verbunden mit dem Sinterelement in der rohen Beschickung, aus welcher der gesinterte Keramikkörper hergestellt wurde. Die Menge an vorhandenem Kohlenstoff als carbonisiertes organisches Material hängt von der Menge eines solchen zu der rohen Beschickung zugegebenen organischen Materials ab, als auch von der Kohlenstoffausbeute (Kohlenstoffgehalt) des organischen Materials. Sinterelemente sind vollständig nachstehend beschrieben.

Die rohe Beschickung für die Herstellung des gesinterten Keramikkörpers gemäß der Erfindung umfaßt 75 bis 95 Gew.-%, und bevorzugterweise 80 bis 90 Gew.-% des Siliciumcarbid-Pulvers. Das Siliciumcarbid-Pulver sollte eine kleine Teilchengröße haben, z.B. von 0,2 Mikron bis 1,5 Mikron, und bevorzugterweise 0,5 Mikron. Die wirksame Oberfläche des Siliciumcarbid-Pulvers kann in manchen Fällen beschreibender als die Teilchengröße sein, und die wirksame Oberfläche derselben sollte zumindest $7 \text{ m}^2/\text{g}$ sein.

Die rohe Beschickung enthält auch ein organisches Polymermaterial, welches zur Begrenzung der Poren in dem abschließenden Sinterkörper verwendet wird, jedoch in dem Verlauf der Sinterung des Keramik-Rohkörpers entfernt wird. In diesem Sinne ist das Material ein "flüchtiges Polymeres". Ein Unterscheidungsmerkmal dieser Erfindung besteht darin, daß sie ein Mittel zur Erzielung gesteuerter Porosität vorsieht, das eine vorherbestimmte, angepaßte, poröse Mikrostruktur hat. Das heißt, es ist möglich, durch Betreiben der Erfindung die Mikrostruktur des fertiggestellten gesinterten Keramikkörpers hinsichtlich der Porengröße, der Form und der Menge in der rohen Beschickung aufzustellen. Diese Variablen sind durch Einschließen einer kalkulierten Menge

eines flüchtigen Polymeren von bestimmter durchschnittlicher Größe und Form bestimmt. Das flüchtige Polymere macht 0,5 bis 7 Gew.-% der rohen Beschickung, bevorzugterweise 1 bis 4 Gew.-%, aus.

Die Auswahl des flüchtigen Polymeren ist eine wichtige Überlegung in der Herstellung von gesinterten porösen Körpern mit erwünschten tribologischen Eigenschaften. Das ausgewählte flüchtige Polymere muß bestimmte thermische Merkmale haben, als auch bestimmte physikalische und mechanische Eigenschaften, da das flüchtige Polymere allen anfänglichen Verarbeitungsstufen widerstehen und dann den Keramikkörper zersetzen und verlassen muß.

An erster Stelle muß das flüchtige Polymere geeignet klassiert sein. Die flüchtige Teilchengröße und Form sollte ausgewählt sein, um mit der Größe und Form der in dem fertiggestellten Keramikkörper gewünschten Poren übereinzustimmen. Jedoch wird das Polymere im allgemeinen als Polymerteilchen mit einer bestimmten nominalen Teilchengröße verfügbar sein. Es ist bevorzugt, jedoch nicht wesentlich, daß die Verteilung der Größen von etwa der nominalen Größe so eng wie möglich, mit anderen Worten monodispers, ist. Falls gewünscht, kann das flüchtige Polymere gesiebt sein, entweder feucht oder trocken, unter Verwendung eines geeigneten Siebs, um so eine engere Größenverteilung zu erhalten. Es ist auch bevorzugt, daß die Teilchen sphärisch oder fast so in Form sind, da abgerundete Fehlstellen (abgerundete Poren) die Spannungsanhäufungen in dem fertigen Keramikkörper verringern.

Es ist bekannt, daß die Festigkeit von keramischen Materialien in hohem Maße durch die Risse in dem Körper bestimmt ist, wobei je größer der Riß, desto niedriger die Festigkeit des Körpers ist. In durch übliche Arbeitsweisen hergestellten keramischen Verbindungen sind die in der Verarbeitung eingeführten Risse, insbesondere im Sprühtrocknen der rohen Beschickung, die größten Risse. In gesintertem Siliciumcarbid sind diese Risse typischerweise 100 bis 200 Mikron im durchschnittlichen Ausmaß. Daher ist der bevorzugteste Bereich für die Porengröße und die eng verwandte Polymer-flüchtige Teilchengröße im Bereich von 50 bis 100 Mikron. Die Poren sind unabhängig voneinander, gleichmä-

Big verteilt und verschlossen; untereinander verbundene Poren erhöhen die wirksame Größe des Fehlers und können die mechanischen Eigenschaften des fertiggestellten Keramikkörpers beeinflussen. Für diese Anwendungen, bei denen die mechanische Festigkeit nicht entscheidend ist, beträgt die Porengröße und die verwandte Polymer-unbeständige Teilchengröße geeigneterweise von etwa 50 bis 500 Mikron im Durchmesser, und bevorzugterweise von 50 bis 200 Mikron. Obwohl die Festigkeit von solchen gesinterten Körpern in manchen Fällen geringer als diejenige des oben beschriebenen besonders bevorzugten Bereiches sein kann, wird angenommen, daß sie ungeachtet dessen gute tribologische Eigenschaften besitzen.

Wenn der poröse Sinterkörper als ein Abschluß zu verwenden ist, der unter verlangten Betriebsbedingungen wirksam arbeiten muß, ist die gegenseitige Verbindung der Poren insofern schädlich, daß untereinander verbundene Poren einen Weg für Leckage für die isolierte Flüssigkeit liefern können. Die Unerwünschtheit der Poren-Zusammenschaltung in Abschlußanwendungen ist im Gegensatz zu untereinander verbundener Porosität, welche erwünscht ist, wenn die Keramik als ein Filter verwendet wird. In einer Mikrostruktur, enthaltend Poren, welche getrennt und unabhängig sind, ist der Porendurchmesser, die Vol.-%-Porosität und die porennächste Nachbardistanz voneinander abhängig. Unter der Annahme, daß alle Poren von der gleichen Größe und gleichmäßig durch den Körper verteilt sind, nimmt die durchschnittliche nächste Nachbardistanz (NND) ab, da entweder die Volumfraktion-Porosität (VFP) = (Vol.-%-Porosität/100), oder der durchschnittliche Porendurchmesser ($D = 2R$) erhöht ist, bis bei irgendeinem Punkt, die Poren sich im Durchschnitt zu berühren beginnen. Die Bedingung, daß die Poren im wesentlichen unabhängig zurückbleiben und sich gegenseitig nicht berühren, im Durchschnitt, ist erfüllt, wenn $NND > D$ ist. Wenn die Poren sphärisch sind, kann gezeigt werden, daß diese Parameter verwandt sind angenähert durch die Gleichung:

$$NND_3 = (0,554)^3 (4\pi R^3 / 3VFP)$$

Diese Beziehung zeigt, daß, idealerweise, bei VFP's größer als

0,088, oder etwa 9 Vol.-%-Porosität, die Poren nicht völlig unabhängig sein werden und manche Poren sich berühren werden, ohne Rücksicht auf die Porengröße. Ähnliche, jedoch kompliziertere Analysen können gemacht werden, wenn die Poren nicht alle von der gleichen Größe sind. Daher ist die bevorzugte maximale Siliciumcarbid-Porosität unter Verwendung eines angenähert monodispersen flüchtigen Polymeren etwa 9 Vol.-%.

Das flüchtige Polymere kann bei verschiedenen Punkten in dem Verfahren für die Herstellung von gesintertem Keramikkörper eingeführt werden, jedoch ist es schwer möglich, einen Kontakt zwischen den flüchtigen Polymerteilchen und dem Lösungsmittel zu verhindern, welches in der rohen Beschickung vorhanden sein kann. Folglich sollte das flüchtige Polymere chemisch inert mit Bezug auf irgendein Lösungsmittel sein, welches verwendet wird, als auch mit Bezug auf andere Komponenten der rohen Beschickung.

Außerdem muß das flüchtige Polymere in Größe und Form stabil sein, wenn die rohe Beschickung bei erhöhten Temperaturen sprühgetrocknet ist, eine bevorzugte Verarbeitungsstufe. Noch spezifischer sollte die Glasübergangstemperatur und der kristalline Schmelzpunkt zumindest 80°C, bevorzugterweise höher als 100°C, sein.

Während der üblichen Formungsstufen, wie isostatistisches Pressen, müssen die flüchtigen Polymerteilchen fähig sein, im wesentlichen ihre Größe und Form beizubehalten. Daher weist das Polymere erwünschterweise hohe Druckfestigkeit und Steifheit auf. Übermäßige elastische Rückgewinnung des Polymeren ist unerwünscht, da dies zu unkontrollierten Fehlern in dem Keramikkörper führen kann. Hohlkugeln, oder Mikrobällone sind nicht so erwünscht, wie feste Polymerteilchen, da sie dazu neigen, unter dem verwendeten Druck abzuflachen zur Bildung eines geformten keramischen Rohkörpers vor dem Sintern.

Sobald der Rohkörper gebildet worden ist, wird das flüchtige Polymere entfernt. Um dies zu erleichtern, sollte das Polymere verdampfen und/oder säuberlich bei Temperaturen von nicht höher als 600°C zerfallen, bevor der keramische Rohkörper bei höheren Temperaturen sintert. Thermogravimetrische Analyse, ge-

koppelt mit Gewichtsverlustbestimmung, kann verwendet werden, um vorher festzustellen, daß ein Anwärterpolymeres dieser Anforderung entspricht. Solche Prüfungen von Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS) und Polyethylen (PE) zeigen zum Beispiel, daß bei 550°C diese Polymere restlos zersetzt sind, und im wesentlichen keine Rückstände in dem Keramikkörper zurückbleiben.

Schließlich ist es auch erwünscht, daß das Polymere in einer gewünschten Teilchengröße und Form leicht verfügbar ist, und daß es relativ billig ist, da es in der Herstellung des gesinterten Keramikkörpers verbraucht wird. Mit diesen Überlegungen im Gedächtnis sind flüchtige Polymere, ausgewählt aus thermoplastischen und durch Wärme härtbaren Harzen, geeignet, insbesondere die Gruppe bestehend aus Acrylharzen, z.B. PMMA; Vinylharzen, z.B. PS, PE, Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC); Celluloseacetat (CA); gehärtete Epoxyharze (EPR); und Polyimidharze (PI) sind wirksam, wie Co- und Terpolymere, wie Poly(ethylen-co-vinylacetat) und Poly(acrylnitril-ter-butadien-ter-styrol); als auch die vorerwähnten Polymeren, modifiziert mit geringen Mengen an vernetzenden Mitteln, wie Divinylbenzol (DVB), dadurch vernetzte Polymere liefernd.

Zum Beispiel kann Styrol in Anwesenheit einer geringen Menge von DVB copolymerisiert sein, dadurch ein vernetztes flüchtiges Polymeres erzeugend. Im allgemeinen wird ein vernetztes flüchtiges Polymeres bevorzugt insofern, als die Vernetzung oftmals zu einem steiferen, stabileren Polymeren führt, das eine höhere Glasübergangstemperatur (T_g) hat, und Polystyrol-vernetzt, wie hierin beschrieben, wird in der Erfindung wirksam verwendet. Polyethylen ist leicht verfügbar und kann in den Formen niedriger Dichte (0,91 bis 0,93 g/cm³) oder hoher Dichte (0,95 bis 0,97 g/cm³) verwendet werden.

Ein wichtiges Merkmal der rohen Beschickung der vorliegenden Erfindung ist das carbonisierbare organische Material oder die Kohlenstoffquelle. Das organische Material kann in organischen Lösungsmitteln löslich sein, jedoch wird es bevorzugt, daß es aus Sicherheits- und Umweltgründen in Wasser löslich ist. In jedem Falle ist es wichtig, daß es zur Beschichtung der Silicium-

carbid-Teilchen leicht dispergiert ist, dadurch erhöhend die Verfügbarkeit des carbonisierten organischen Materials nach Aktivierung des geformten Rohkörpers, hergestellt aus der rohen Beschickung. Es wurde als wünschenswert gefunden, daß der gesinterte Keramikkörper von 0,5 bis 5,0 Gew.-% carbonisiertes organisches Material enthält, mit dem Ergebnis, daß, wenn das carbonisierbare organische Material eine Kohleausbeute von 25 bis 75 Gew.-%, wie sie bevorzugt wird, hat, von 0,3 bis 20 Gew.-% carbonisierbares organisches Material in der rohen Beschickung anwesend sein sollten. Innerhalb des Bereiches von 25 bis 75 Gew.-% Kohleausbeute wird es bevorzugt, daß das organische Material von 33 bis 50 Gew.-%, und bevorzugter von 40 bis 45 Gew.-%, Kohleausbeute hat. Wenn die Kohleausbeute zwischen 33 und 50 Gew.-% liegt, sollte die Menge an carbonisierbarem organischen Material in der rohen Beschickung im Bereich zwischen 1 und 10 Gew.-% liegen, um einen bevorzugten Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-% Kohlenstoff in dem fertiggestellten gesinterten Keramikkörper herzustellen. Es wird angenommen, daß die am meisten bevorzugte Menge von carbonisiertem organischen Material in dem gesinterten Keramikkörper von 1 bis 1,5 Gew.-% beträgt, so daß die optimale rohe Beschickung 4 Gew.-% an carbonisierbarem organischen Material enthalten sollte, bevorzugterweise löslich in Wasser und mit einer Kohleausbeute zwischen 40 und 45 Gew.-%.

Carbonisierbare organische Materialien sind durch Phenolharze und Kohlenteerpech vertreten, welche Kohleausbeuten von 40 bis 42 Gew.-% und bzw. in der Reihenfolge von 60 Gew.-% haben. Wie zwischen Phenolharzen und Kohlenteerpech sind die Phenolharze bevorzugt, und phenolische Resolharze der B-Stufe, wie Resin No. 8121, verfügbar von Varcum Chemical Co., sind besonders brauchbar in dieser Erfindung. Von größerer Brauchbarkeit sind jedoch Phenol-Formaldehydharze, welche in manchen Fällen wasserlöslich sind. Ein Beispiel ist "Plyophen 43290 Liquid One Step Phenolic Resin", verfügbar von Occidental Chemical Co.

Das Sinterelement kann zu der rohen Beschickung in seiner elementaren Form zugesetzt werden, oder als eine Verbindung, enthaltend ein solches Element wie Borcarbid, Aluminiumcarbid oder

Aluminiumnitrid, wie früher hierin erwähnt. Die Verwendung von Bor oder Bor-enthaltenden Verbindungen als eine Sinterhilfe für die Verdichtung von Siliciumcarbid-Keramikkörpern ist vollständiger in den US-Patentschriften 4 312 954 und 4 179 299 beschrieben. Die Verwendung von Aluminium oder Aluminium-enthaltenden Verbindungen mit Kohlenstoff als eine Sinterhilfe ist in der US-Patentschrift 4 230 497 beschrieben.

Das Sinterelement ist bevorzugterweise Bor in seiner elementaren Form oder eine Verbindung desselben, wie Borcarbid. Borcarbid ist im wesentlichen ein nicht-stöchiometrisches Material, und verschiedene Borcarbide mit einem molaren Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff zwischen 8 : 1 und 2 : 1 sind angegeben worden. Es ist im allgemeinen bevorzugt, Borcarbid als eine Quelle des Sinterelements zu verwenden, und, insbesondere, Borcarbid, welches sogenanntes "im Festzustand umgesetztes Borcarbid" ist, mit einem molaren Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff zwischen 3,5/1 und 4,1/1. Ein solches Borcarbid kann gemäß dem Verfahren der US-Patentschrift 3 379 547 hergestellt sein. Borcarbide mit höheren Verhältnissen von Bor zu Kohlenstoff sind chemisch reaktiver als das Material mit einem Verhältnis von 3,5/1 zu 4,1/1, sind aber weniger verfügbar, teurer und daher nicht bevorzugt.

Die zu der rohen Beschickung zugesetzte Menge des Sinterelements hängt von dem Gehalt eines solchen Elements in dem abschließend gesinterten Keramikkörper ab. Der gesinterte Keramikkörper sollte von 0,15 bis 3,0 Gew.-% des Sinterelements enthalten. In bevorzugten Ausführungsformen unter Verwendung von Bor oder Bor enthaltenden Verbindungen haben die Keramikkörper von 0,2 bis 0,4 Gew.-% Bor. Der besonders bevorzugte Borgehalt der gesinterten Keramikkörper ist 0,25 bis 0,36 Gew.-%. Die Menge der Sinterelementquelle sollte demgemäß ausgewählt sein. Wenn daher die Sinterelementquelle ein elementares Bor ist, sollte es optimalerweise in der rohen Beschickung in einer Menge vorhanden sein, um einen gesinterten Keramikkörper zu liefern, der 0,25 bis 0,36 Gew.-% Bor hat. Für das bevorzugte im Festzustand umgesetzte Borcarbid mit einem molaren Verhältnis von Bor zu Kohlenstoff zwischen 3,5 : 1 und 4,1 : 1, sollte das Borcarbid in

der rohen Beschickung in einer Menge von 0,3 bis 3 Gew.-% vorhanden sein, um eine solche Menge an Bor in dem resultierenden gesinterten Keramikkörper zu produzieren.

Wenn Bor verwendet wird, kann es kristallin oder amorph sein und bevorzugterweise ist es ein Pulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 30 Mikron. Innerhalb dieser Einschränkung wird es bevorzugt, daß die Teilchengröße in dem Bereich von 0,1 Mikron bis 10 Mikron liegt.

Das temporäre Bindemittel kann aus einem weiten Bereich von organischen Harzen und anderen dem Fachmann wohlbekannte Materialien ausgewählt sein, wie Polyvinylalkohol, Acrylharze, Steinkohlenteerpech, langkettiges Fettmaterial (zum Beispiel "CARBOWAX"), metallische Stearate, wie Aluminiumstearate und Zinkstearate, Zucker, Stärken, Alginate und Polystyrol. Viele dieser Materialien sind selbstverständlich fähig, als ein flüchtiges Polymeres oder als ein carbonisierbares organisches Material zu funktionieren, welches zugesetzt wird, um zumindest einen Teil des Kohlenstoffs in dem Sinterkörper zu liefern. Daher kann ein einzelnes Material mehr nützen als eine Funktion in der rohen Beschickung. Das temporäre Bindemittel sollte zwischen 1,2 und 5 Gew.-% der rohen Beschickung enthalten, in Abhängigkeit von beispielsweise der Kohlenausbeute.

Das Bindemittel enthält bevorzugterweise Polyvinylalkohol, enthaltend von 5 bis 15 Gewichtsteile Wasser pro Teil damit verbundenem Polyvinylalkohol, als ein temporärer Bindemittelträger. Insbesondere wird es bevorzugt, 10 Gewichtsteile Polyvinylalkohol plus 90 Gewichtsteile Wasser als einen vorläufigen Bindemittelträger zu verwenden. Außerdem mag sich der wässrige Polyvinylalkohol damit mit anderen Harzen verbunden haben, ausgewählt aus den oben aufgezählten Klassen. Ein Material, welches verwendet werden kann, ist beispielsweise "RHOPLEX[®] HA-8 Emulsion", verfügbar von Rohm & Haas Company.

Das Verfahren für die Herstellung von gesinterten Keramikkörpern gemäß einem anderen Gegenstand der Erfindung ist in Fig. 3 erläutert und beginnt durch erstes Zusammenmischen der Komponenten der rohen Beschickung, um zu enthalten von 75 bis 95

Gew.-% Siliciumcarbid; zwischen 0,3 und 20 Gew.-% des carbonisierbaren organischen Materials; von 0,3 bis 3 Gew.-% des Sinterelements; von 1,2 bis 5 Gew.-% temporäres Bindemittel; als auch, gegebenenfalls, zwischen 2 bis etwa 8 Gew.-% Schmiermittel; und ein Tensid, bevorzugterweise 0,4 bis 1,2 Gew.-% Tensid. Die erste Mischstufe schließt bevorzugterweise das Rühren der pulverisierten Komponenten, des Siliciumcarbids, des carbonisierbaren organischen Materials und des Sinterelements ein, zusammen mit dem temporären Bindemittel und Schmiermittel vor der eventuellen Zugabe eines Lösungsmittels, in welchem das carbonisierbare Material löslich ist. In jedem Falle sollte, nachdem das Lösungsmittel zugesetzt wurde, die Mischung für zumindest 5 bis 15 Minuten gut gerührt sein, um das carbonisierbare organische Material auf die Siliciumcarbid-Teilchen aufzutragen. Das flüchtige Polymere ist besonders in Wasser oder in einem anderen Dispergiermittel dispergiert, zu welchem es inert ist, wobei die Dispersion im allgemeinen zwischen 1 und 50 Gew.-% Polymeres und ein kombiniertes Tensid enthält, und bevorzugterweise etwa 30 Gew.-%. Die polymere Dispersion ist zu der Siliciumcarbid-enthaltenden Mischung unter Lieferung einer Aufschlammung zugesetzt. Nachdem die Aufschlammung genügend gerührt worden ist, wird sie durch eine der auf diesem Gebiet bekannten Arbeitsweisen getrocknet, wie z.B. durch Durchleiten einer Menge von trockenem Gas über die gerührte Aufschlammung oder durch Sprühtrocknen der Aufschlammung, liefernd eine rohe Beschickung in der Form eines fließfähigen Pulvers.

Folgend dieser Trockungsstufe kann die getrocknete rohe Beschickung in einen geformten Körper gepreßt sein, bevorzugterweise mit einer Dichte von zumindest etwa $1,60 \text{ g/cm}^3$. Zum Beispiel kann die Mischung in mechanische Ringverschmelzungsteile geformt sein, falls gewünscht. Dies kann durch irgendeine Reihe von Arbeitsweisen bewerkstelligt werden, welche dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt sind. Zum Beispiel kann die Mischung durch Extrusion, Spritzguß, Spritzpreßformung, Gießen, Kaltpressen, isostatisches Pressen, oder durch Kompression geformt sein. Wenn Kompression verwendet wird, sind bevorzugte Drucke zwischen

28×10^6 und 700×10^6 Pascal (4,000 und 100,000 psi), mit zwischen 112×10^6 und 140×10^6 Pascal (16,000 und 20,000 psi), wobei z.B. etwa 119×10^6 Pascal (17,000 psi) bei Raumtemperatur besonders bevorzugt werden.

Wenn das temporäre Bindemittel Nachbehandlung erfordert, wie zum Beispiel, wenn das Bindemittel Polyvinylalkohol enthält, kann das temporäre Bindemittel durch Erhitzen des geformten Körpers bei einer Temperatur von 90°C bis 100°C für 1 bis 2 Stunden gehärtet werden. Andere dem Fachmann bekannte Nachbehandlungsbedingungen können für andere Bindemittel verwendet werden. In ähnlicher Weise kann das flüchtige Polymere verdampft und/oder zersetzt und aus dem Keramikkörper durch Erhitzen für eine diskrete vorherbestimmte Zeit bei einer diskreten vorherbestimmten Temperatur entfernt sein, und das carbonisierbare organische Material kann durch Erhitzen bei einer vorherbestimmten Zeit bei einer vorherbestimmten Temperatur carbonisiert sein. Andererseits können getrennte Nachbehandlungs- und Zersetzungsstufen, falls gewünscht, weggelassen werden, da sowohl das Härten und die Zersetzung während des Anheizens auf die Siliciumcarbid-Sintertemperatur erfolgen werden. Aktivierung erfordert Erhitzen des geformten Körpers für 20 bis 60 Minuten bei Temperaturen zwischen 1900°C und 2500°C. Die Verwendung von niedrigeren Temperaturen ist im allgemeinen zu vermeiden, da bei niedrigeren Temperaturen die Verdichtung des Körpers nicht wiederholbar sein und die gesteuerte Porosität nicht erzielt werden kann. Bei höheren Temperaturen kann Sublimation des Siliciumcarbids erfolgen.

Die Heizstufe kann durchgeführt werden in einem herkömmlichen Chargen- oder kontinuierlichen Ofen, worin der geformte Körper die heiße Zone des Ofens in einem Ausmaß durchströmt, um eine vorgeschriebene Verweilzeit bei der gewünschten Temperatur vorzusehen. Einzelheiten von solchen Öfen sind auf dem Gebiet bekannt und beschrieben, zum Beispiel in der US-Patentschrift 3 689 220. Die Heizstufe bewerkstelligt ein "druckloses Sintern", angegeben hierin der Einfachheit halber nur als "Sintern". Unter "Sintern" oder "drucklosem Sintern" ist zu verstehen, daß kein mechanischer Druck auf den zur Unterstützung der Verdichtung ge-

brannten oder gesinterten Gegenstand angewandt wird. Statt dessen wird der gesinterte Gegenstand, üblicherweise in einem inerten Behälter, wie einem Graphittiegel, unter einer Atmosphäre von Inertgas, einem reduzierenden Gas, einem Vakuum oder Stickstoff, gehalten. Reduzierende Gase enthalten Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid; Inertgase enthalten Argon, Helium und Neon. Die Gase, in welchen der Sinterungsprozeß ausgeführt werden kann, enthalten daher Argon, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Helium, Wasserstoff, Neon und Stickstoff, oder Mischungen derselben. Obwohl Stickstoff, unter Sinterungsbedingungen, in die Reaktion bis zu einem gewissen Grad mit dem Siliciumcarbid eintritt, erfolgt dies so in ausreichend geringerem Grad, daß die Zusammensetzung des gesinterten Keramikkörpers nicht merklich dadurch verändert wird. Die Verwendung von Stickstoff erhöht jedoch die Sintertemperatur, so daß die bevorzugte Sintertemperatur zwischen 2260° und 2300°C liegt, wenn Stickstoff die umgebende Atmosphäre ist. Unter den anderen Gasen, insbesondere Inertgasen, wie Argon, Helium oder Neon, ist die bevorzugte Sintertemperatur zwischen 2060° und 2200°C. Die Beheizung kann auch unter Vakuum durchgeführt werden. Unter "Vakuum" ist ein zweckmäßiges Vakuum von 1,0 Torr oder weniger gemeint.

Die folgenden spezifischen Beispiele erläutern die Arbeitsweise von mehreren Ausführungsformen dieser Erfindung.

B E I S P I E L 1

Eine rohe Beschickung der folgenden Zusammensetzung wurde durch Zusammenmischen der folgenden Komponenten hergestellt:

KOMPONENTE	GEW.-%
Alpha-Siliciumcarbid	84,75
B ₄ C	0,59
Phenolharz	4,07
Polyvinylalkohol (18% wässrige Lösung)	2,46
RHOPLEX HA-8-Emulsion	3,24
ARLACEL 83R (Schmiermittel) ^a	1,59
Polymethylmethacrylat ^b	2,54
Tensid ^c	0,76
	100,00

^a Verfügbar von ICI Amerika.

^b Verfügbar von Scientific Polymer Products, Inc., Lot 037A.

^c Enthält 0,02 Gew.-% TRITON-X nichtionisches Tensid, verfügbar von Rohm & Haas und 0,74 Gew.-% Styrol-Maleinsäureanhydrid-Tensid, verfügbar von Arco Chemicals.

Das Siliciumcarbid hatte einen Oberflächenbereich von etwa 7 m²/g. Es wurde von der der Norwegian Company, Arendal, als 0,044 mm (-325 mesh)-Pulver erhalten und dann bis zu einer mittleren Teilchengröße von 0,45 Mikron gemahlen. Das Borcarbid war in festem Zustand umgesetztes Material, erhalten von Washington Mills Electro Minerals Corp., Niagara Falls, NY. Die Phenolharz-Kohlenstoffquelle, oder die carbonisierbare organische Verbindung, war PLYOPHEN 43290-Harz von Occidental Chemical Company mit einer Kohleausbeute von 42,5 %. Das Polymethylmethacrylat ("PMMA") war in der Form von im wesentlichen sphärischen Körnern mit einer durchschnittlichen Größe von 70 Mikron, wie durch quantitative Bildanalyse bestimmt. Der Polyvinylalkohol wurde in körniger Form als AIRVOL 603 von Air Products and Chemicals, Inc. erhalten und wurde in entionisiertem Wasser aufgelöst. Die Kohleausbeuten von Polyvinylalkohol und PMMA waren Null unter den verwendeten Sinterungsbedingungen. Die anderen Komponenten als das PMMA und das Tensid wurden mit Wasser zur Herstellung einer Auf-

schlammung gemischt. Das PMMA wurde bei einer Konzentration von 30 Gew.-% Feststoffen in entionisiertem Wasser mit einem pH-Wert von 10, und auch das Tensid enthaltend, dispergiert. Eine geringe Menge des vorgeschriebenen Siliciumcarbids wurde zur Unterstützung in der Dispersion des Polymeren zugesetzt. Die letztere Dispersion wurde zu der Siliciumcarbid-Aufschlammung zugegeben und die Mischung kontinuierlich gerührt, um eine gute Verteilung des Polymeren in der Aufschlammung sicherzustellen. Nach 15 Minuten langem Mischen wurde die resultierende Mischung gemäß dem auf dem Gebiet wohlbekannten Verfahren sprühgetrocknet, liefernd eine rohe Beschickungs-Zusammensetzung als ein feines, fließfähiges Pulver.

B E I S P I E L 2

Das sprühgetrocknete Pulver von Beispiel 1 wurde anschließend in Abschlußstanzstücke mit Ausmaßen von annähernd 92 mm (Außendurchmesser), 67 mm (Innendurchmesser) und 27 mm Dicke unter Verwendung der isostatischen Preßtechnik unter 117 Megapascal (17 ksi) Druck geformt. Die Abschlußstanzstücke wurden unter einer Argonatmosphäre für 90 Minuten bei 2150°C gesintert. Die resultierenden Abschlußstanzstücke wurden zu Endabschlußdimensionen von 75 mm OD × 57 mm ID × 22 mm Dicke gemahlen. Die Siliciumcarbid-Mikrostruktur in den gesinterten Abschlußteilen wurde durch optische Mikroskopie und quantitative Bildanalyse gekennzeichnet. Die Porosität in der Mikrostruktur, wie durch sowohl die Dichtebestimmung und durch quantitative Bildanalyse bestimmt, war 7,5 Vol.-%. Die Poren waren im Durchschnitt etwa 70 Mikron im Durchmesser und im wesentlichen sphärisch. Eine Photomikrographie, zeigend die Mikrostruktur, ist hiermit als Fig. 1 eingeschlossen, und ein daraus hergestelltes mechanisches Abschlußteil ist in Fig. 4 gezeigt.

B E I S P I E L 3

Abschlußteile aus Beispiel 2 wurden unwickelt, liefernd

einen Oberflächenabschluß, gekennzeichnet durch eine durchschnittliche Oberflächenrauigkeit von 0,03 Mikron und eine Ebenheit von weniger als 2 Helium-Lichtlinien. Ein solcher Abschluß wurde gegen ein imprägniertes Phenolharz, Kohlenstoff-Graphit-ineinandergreifender Abschluß an einer Seite eines hohen Drucks, hoher Geschwindigkeit, Abschluß-Teststand, erhalten von Feodor Burgmann GmbH, Wolfratshausen, Deutschland, angebracht. Ein identisches Paar von Abschlüssen wurde an der anderen Seite des Teststands zur Durchführung des Tests in zweifacher Ausführung angebracht. Der Teststand wurde auf 10 bar unter Druck gesetzt, und der Test bei diesem Druck bei 60°C in Wasser durchgeführt. Der PV-Wert, wie hierin definiert, bestimmt durch diesen Abschlußtest, war 55 bar \times m/s (157,000 psi \times ft/min), ein relativ niedriger Wert, bedeutend milde Betriebsbedingungen. Zur Bestimmung des Abschlußverhaltens verwendete Parameter schließen Energieverbrauch, Verschleißrate des Kohlenstoff-Graphit-ineinandergreifenden Abschlusses und Verschleißrate des Testabschlusses, ein. Zum Vergleich, wurde ein identischer Test im Duplikat unter Verwendung von Siliciumcarbid-Abschlüssen, hergestellt aus kommerziellen HEXOLOY® SA-Siliciumcarbid, verfügbar von The Carborundum Company, durchgeführt. Die Gesamtergebnisse aus diesen Untersuchungen zeigten, daß der poröse Siliciumcarbid-Abschluß dieser Erfindung bei einem Gehalt arbeitet, gleich wie oder besser als der kommerzielle Abschlußteil. Spezifischerweise weist der poröse Siliciumcarbid-Abschluß dieser Erfindung einen um 5 Prozent niedrigeren Energieverbrauch und eine Verschleißrate auf, äquivalent zu dem Kohlenstoff-Graphit- und den kommerziellen Siliciumcarbid-Abschlußteilen. Keine Leckage wurde beobachtet mit entweder den porösen Siliciumcarbid-Abschlüssen dieser Erfindung oder mit den kommerziellen Siliciumcarbid-Abschlußteilen.

Die vorerwähnten Abschlußtests wurden wiederholt, jedoch bei 75 bar und 60°C in Wasser. Der PV-Gehalt in diesem Test war 232 bar \times m/s (663,000 psi \times ft/min), ein relativ hoher Wert, darstellend strenge Betriebsbedingungen. Die Ergebnisse aus diesen Tests zeigen, daß die porösen Siliciumcarbid-Abschlußteile dieser Erfindung signifikant besser wirken als die kommerziellen

Siliciumcarbid-Abschlüsse. Der Energieverbrauch war um 7,5 Prozent reduziert und die Kohlenstoff-Graphit-Verschleißrate war um 63 Prozent in dem Falle der porösen Siliciumcarbid-Abschlußteile dieser Erfindung verkleinert, im Vergleich mit dem kommerziellen Siliciumcarbid-Material, wobei beide Siliciumcarbide gegen Phenol-imprägnierte Kohlenstoff-Graphit-Abschlußteile geleitet waren. Aus diesen Befunden war die Verschleißrate der porösen Siliciumcarbid-Abschlußteile 74 Prozent niedriger als die Verschleißrate der Abschlußteile, hergestellt aus dem kommerziellen Siliciumcarbid. Durch das poröse Siliciumcarbid-Abschlußteil dieser Erfindung wurde keine Leckage gezeigt.

Die Abschlußteil-Testergebnisse bei 10 und 75 bar sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

T e s t	<u>Abschlußmaterial</u>	
	Kommerzielles SiC	Poröses SiC
Energieverbrauch, kW		
10 bar	0,56	0,53
75 bar	1,06	0,98 ^a
Verschleißrate: Kohlenstoff-Graphit, Mikron/h		
10 bar	0,04	0,06
75 bar	0,79	0,29 ^a
Verschleißrate: SiC, Mikron/h		
10 bar	0,03	0,02
75 bar	0,19	0,05 ^a

^a Durchschnitt von zwei Bestimmungen.

B E I S P I E L 4

Die Verwendung von porösen Siliciumcarbid-Körpern als ein Abschlußteil ist an Hand von Fig. 5 erläutert, welche ein Regel-

organ zeigt, von dem ein Teil abgebrochen ist, wobei die Flüssigkeit in das Regelorgan bei 12 eintritt, in das Gehäuse 15 strömt und bei 11 austritt. Die mechanischen Abschlußteile 13 und 14, welche ausgekuppelt gezeigt sind, erlauben es der Flüssigkeit zu fließen, sind Stirnseite zu Stirnseite durch den rotierenden Schraubenschaft 16 eingeklinkt, wobei sie den Abschlußteil 13 herunter auf den Abschlußteil 14 zum Abschluß des Flüssigkeitsablaufs bringen. Einer oder beide der Abschlußteile 13 und 14 können poröses Siliciumcarbid innerhalb des Rahmens dieser Erfindung sein.

B E I S P I E L 5

Die Beispiele 1 und 2 wurden wiederholt, mit der Ausnahme, daß Polystyrol, vernetzt mit 2 Prozent DVB mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 50 Mikron, erhalten von Eastman Kodak Co., anstelle des PMMA verwendet wurde. Die Untersuchung der Mikrostruktur der resultierenden gesinterten porösen Siliciumcarbid-Abschlüsse zeigte, daß die Poren ungefähr 50 Mikron im Durchmesser und sphärisch waren. Die Poren nahmen 6 Vol.-% des resultierenden Sinterkörpers ein. Eine die Mikrostruktur zeigende Photomikrographie ist hierin als Fig. 2 enthalten.

B E I S P I E L 6

Die Beispiele 1 und 2 sind im wesentlichen wiederholt, mit der Ausnahme, daß Körnchen von PMMA einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 130 Mikron hatten. Die rohe Beschickung hatte im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die rohe Beschickung von Beispiel 1. Die Mikrostruktur des resultierenden gesinterten porösen Siliciumcarbids hatte Poren, welche etwa 130 Mikron im Durchmesser und sphärisch waren. Die Poren nahmen 7,5 Vol.-% des Sinterkörpers ein. Der Körper hatte eine gemessene Dichte von 2,967 g/cm³.

BEISPIEL 7

Das Beispiel 6 wurde im wesentlichen wiederholt, mit der Ausnahme, daß eine größere Menge der Körnchen zur Herstellung der rohen Beschickung verwendet wurde. Die rohe Beschickung hatte die folgende Zusammensetzung:

KOMPONENTE	GEW.-%
Alpha-Siliciumcarbid	84,40
B ₄ C	0,58
Phenolharz	3,99
Polyvinylalkohol (18% wässrige Lösung)	2,44
RHOPLEX HA-8-Emulsion	3,14
ARLACEL 83R (Schmiermittel)	1,57
Polymethylmethacrylat	4,15
Tensid	0,73
	100,00

Die Mikrostruktur des resultierenden gesinterten porösen Siliciumcarbid-Körpers hatte Poren, welche etwa 130 Mikron im Durchmesser und sphärisch waren. Die Poren nahmen 12 Vol.-% des Sinterkörpers ein.

BEISPIEL 8

Das Beispiel 6 wurde im wesentlichen wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Körnchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 190 Mikron hatten. Die rohe Beschickung hatte im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie Beispiel 6. Die Mikrostruktur des resultierenden gesinterten porösen Siliciumcarbid-Körpers hatte Poren, welche etwa 190 Mikron im Durchmesser und sphärisch waren. Die Poren nahmen 7,5 Vol.-% des Sinterkörpers ein.

B E I S P I E L 9

Die Beispiele 1 und 2 wurden im wesentlichen wiederholt, mit der Ausnahme, daß Aluminiumnitrid und Kohlenstoff anstelle von Borcarbid als ein Sinterungsmittel verwendet wurden. Das Aluminiumnitrid wurde von Alcan Aluminum erhalten. Die rohe Beschickung hatte die folgenden Komponenten:

KOMPONENTE	GEW.-%
Alpha-Siliciumcarbid	84,24
Aluminiumnitrid	1,26
Phenolharz	4,04
Polyvinylalkohol (18% wässrige Lösung) ..	2,46
RHOPLEX HA-8-Emulsion	3,17
ARLACEL 83R (Schmiermittel) ^a	1,58
Polymethylmethacrylat ^b	2,52
Tensid ^c	0,73
	100,00

^a Verfügbar von ICI Amerika.

^b Verfügbar von Scientific Polymer Products, Inc., Lot 037A.

^c Enthält 0,02 Gew.-% TRITON-X-nichtionisches Tensid, verfügbar von Rohm and Haas und 0,74 Gew.-% Styrol-Maleinsäureanhydrid-Tensid, verfügbar von Arco Chemicals.

Das Phenolharz war die Kohlenstoffquelle. Die Polymethylmethacrylat-Kugeln hatten einen durchschnittlichen Durchmesser von 50 Mikron. Die Mikrostruktur des resultierenden gesinterten Siliciumcarbid-Körpers hatte Poren, welche im Durchschnitt 50 Mikron und sphärisch waren. Die Poren nahmen 7,5 Vol.-% des Sinterkörpers ein.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Ein Siliciumcarbid-Sinterkörper mit einer Porosität im Bereich von 2 bis 12 Vol.-%, die Porosität bestehend aus freien Poren mit einem Nenndurchmesser von zwischen 50 Mikron und 500 Mikron, wobei die Porosität gleichmäßig ganz durch den Körper verteilt ist und wobei die Poren geschlossen sind.
2. Der Sinterkörper von Anspruch 1, worin die Poren einen Nenndurchmesser von zwischen 50 und 200 Mikron haben.
3. Ein Sinterkörper, wie in Anspruch 2 beansprucht, worin die Poren im Durchmesser von 50 bis 100 Mikron sind.
4. Der Sinterkörper, wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 beansprucht, enthaltend 91 Gew.-% bis 99 Gew.-% Siliciumcarbid.
5. Ein Sinterkörper, wie in Anspruch 4 beansprucht, ferner enthaltend 0,5 bis 5,0 Gew.-% Kohlenstoff; 0,15 bis 3,0 Gew.-% eines Sinterungselements, ausgewählt aus Bor, Aluminium, oder Mischungen derselben; und bis zu 1 Gew.-% zusätzlichen Kohlenstoff, chemisch verbunden mit dem Sinterungselement.
6. Ein Sinterkörper, wie in Anspruch 5 beansprucht, enthaltend 98 bis 99 Gew.-% Siliciumcarbid, 1 bis 1,5 Gew.-% Kohlenstoff, 0,25 bis 0,36 Gew.-% Bor als Borcarbid, und 0,07 bis 0,10 Gew.-% zusätzlichen Kohlenstoff, chemisch verbunden mit dem Bor.
7. Der Sinterkörper, wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6 beansprucht, worin die Porosität sphärisch in der Form ist.
8. Ein Sinterkörper, wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7 beansprucht, worin das Siliciumcarbid Alpha-Siliciumcarbid, frei von Beta-Siliciumcarbid, ist.
9. Der Sinterkörper, wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 beansprucht, worin die Porosität 9 Vol.-% des Sinterkörpers nicht übersteigt.
10. Ein mechanisches Verschlußteil, enthaltend den Siliciumcarbid-Sinterkörper, wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9 beansprucht.
11. Eine rohe Beschickung für die Herstellung des Siliciumcarbid-Sinterkörpers mit gesteuerter Porosität in dem Bereich von 2 bis 12 Vol.-%, wobei die Poren darin unabhängig und gleichmäßig

durch den Körper verteilt, geschlossen, von sphärischer Form und 50 bis 500 Mikron im Nenndurchmesser sind, wobei die rohe Beschickung enthält:

- (a) 75 bis 95 Gew.-% Siliciumcarbid;
- (b) 0,3 bis 3 Gew.-% eines Sinterungselements, ausgewählt aus Bor, Aluminium, oder Mischungen derselben;
- (c) 0,3 bis 20 Gew.-% einer Kohlenstoffquelle;
- (d) 1,2 bis 5 Gew.-% Bindemittel;
- (e) 0,5 bis 7 Gew.-% flüchtiges Polymeres, wobei das flüchtige Polymere gleichmäßig als Kugeln durch die rohe Beschickung verteilt ist, um so frei vom Kontakt mit benachbarten Kugeln zu sein, wobei die Kugeln von sphärischer Form sind und einen Nenndurchmesser von 50 bis 500 Mikron haben; und

(f) zumindest ein Tensid.

12. Eine rohe Beschickung, wie in Anspruch 11 beansprucht, ferner enthaltend zumindest ein Schmiermittel.

13. Eine rohe Beschickung, wie in Anspruch 11 oder Anspruch 12 beansprucht, worin die Kohlenstoffquelle eine Kohleausbeute von zwischen 25 bis 75 Gew.-% hat.

14. Eine rohe Beschickung, wie in Anspruch 11 oder Anspruch 13 beansprucht, worin die Kohlenstoffquelle aus Phenolharzen und/oder Steinkohlenteerpech ausgewählt ist.

15. Eine rohe Beschickung, wie in irgendeinem der Ansprüche 11 bis 14 beansprucht, worin das Sinterungselement Bor wie Borcarbid ist, das Borcarbid ein Bor/Kohlenstoff-molares Verhältnis von 3,5/1 bis 4,1/1 hat und in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-% der rohen Beschickung vorhanden ist.

16. Eine rohe Beschickung, wie in irgendeinem der Ansprüche 11 bis 15 beansprucht, worin das Siliciumcarbid Alpha-Siliciumcarbid, frei von Beta-Siliciumcarbid, ist.

17. Eine rohe Beschickung, wie in irgendeinem der Ansprüche 11 bis 16 beansprucht, worin das Bindemittel aus einem oder mehreren der Gruppen ausgewählt ist, bestehend aus Polyvinylalkohol, Acrylharzen, Steinkohlenteerpech, langkettigem Fettmaterial, Metallstearaten, Zuckern, Stärken, Alginaten und Polystyrol.

18. Eine rohe Beschickung, wie in irgendeinem der Ansprüche

11 bis 17 beansprucht, worin das flüchtige Polymere einen Tg-Wert und einen kristallinen Schmelzpunkt von 80°C oder höher hat und bei einer Temperatur von nicht höher als 600°C verdampft und/oder sich zersetzt.

19. Eine rohe Beschickung, wie in irgendeinem der Ansprüche 11 bis 18 beansprucht, worin das flüchtige Polymere feste, sphärische Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 50 bis 100 Mikron, enthält.

20. Eine rohe Beschickung, wie in irgendeinem der Ansprüche 11 bis 19 beansprucht, worin das flüchtige Polymere aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol oder Polyethylen ausgewählt ist.

21. Ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Siliciumcarbid-Sinterkörpers mit einer Porosität von 2 bis 12 Vol.-% und Poren, welche gleichmäßig durch das Siliciumcarbid verteilt sind, frei von gegenseitiger Verbindung mit benachbarten Poren sind, geschlossen und sphärisch in der Form, und mit einem Nenndurchmesser von 50 bis 500 Mikron, wobei das Verfahren umfaßt:

- (a) Herstellen einer Mischung, enthalten (1) 75 Gew.-% bis 95 Gew.-% Siliciumcarbid; (2) 0,3 Gew.-% bis 3 Gew.-% eines Sinterungselements, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bor, Aluminium, und Mischungen derselben; (3) 0,3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Kohlenstoffquelle; (4) 1,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Bindemittel;
- (b) Herstellen einer Dispersion, enthaltend ein flüchtiges Polymeres in der Form von im allgemeinen sphärischen Kügelchen mit einem Nenndurchmesser von 50 bis 500 Mikron, dispergiert in einem inerten Lösungsmittel und zumindest ein Tensid;
- (c) Rühren der erwähnten Mischung und Zufügen der erwähnten Dispersion dazu unter Herstellung einer Aufschlämmung, wobei die Dispersion in einer Menge zugesetzt ist, ausreichend, um von 0,5 bis 7 Gew.-% des flüchtigen Polymeren, basierend auf dem Gewicht des Siliciumcarbids, des Sinterungselements, der Kohlenstoffquelle, des Bindemittels und des darin flüchtigen Polymeren zu liefern;
- (d) Trocknen der erwähnten Aufschlämmung, liefernd eine rohe Beschickung als ein fließbares Pulver;

- (e) Zusammendrücken der erwähnten rohen Beschickung in einen Rohkörper von gewünschter Form; und
 - (f) Sintern des erwähnten Rohkörpers bei einer Temperatur zwischen 2060°C und 2200°C unter einer Inertatmosphäre, um den erwähnten porösen Siliciumcarbid-Sinterkörper zu erhalten.
22. Das Verfahren von Anspruch 21, worin die erwähnte Mischung ferner ein Schmiermittel enthält.
23. Das Verfahren von Anspruch 21 oder Anspruch 22, worin die erwähnte Kohlenstoffquelle eine Kohleausbeute von zwischen 25 Gew.-% und 75 Gew.-% hat.
24. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 23, worin die erwähnte Kohlenstoffquelle aus der Gruppe bestehend aus Phenolharzen und/oder Steinkohlenteerpech ausgewählt ist.
25. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 24, worin das erwähnte Sinterungselement Bor, wie Borcarbid, ist.
26. Das Verfahren von Anspruch 25, worin das erwähnte Borcarbid ein Bor/Kohlenstoff-molares Verhältnis von 3,5/1 bis 4,1/1 hat.
27. Das Verfahren von Anspruch 26, worin das erwähnte Borcarbid 1 Gew.-% bis 2 Gew.-% der erwähnten rohen Beschickung enthält.
28. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 25 bis 27, worin das erwähnte Borcarbid Pulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von kleiner als etwa 30 Mikron ist.
29. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 28, worin das erwähnte Siliciumcarbid in der Mischung Alpha-Siliciumcarbid, frei von Beta-Siliciumcarbid, ist.
30. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 29, worin das erwähnte Bindemittel aus einer oder mehreren der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Polyvinylalkohol, Acrylharzen, Steinkohlenteerpech, langkettigem Fettmaterial, Metallstearaten, Zuckern, Stärken, Alginaten und Polystyrol.
31. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 30, worin das erwähnte Bindemittel wässrigen Polyvinylalkohol enthält.
32. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 31,

worin das erwähnte Bindemittel 1,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% der erwähnten rohen Beschickung enthält.

33. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 32, worin das erwähnte flüchtige Polymere 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% der erwähnten rohen Beschickung enthält.

34. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 33, worin Tg und der kristalline Schmelzpunkt des erwähnten flüchtigen Polymeren 80°C oder höher liegt.

35. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 34, worin das erwähnte flüchtige Polymere feste, sphärische Kügelchen mit einem Durchmesser von 50 bis 200 Mikron enthält.

36. Das Verfahren von Anspruch 35, worin das erwähnte flüchtige Polymere feste, sphärische Kügelchen mit einem Durchmesser von 50 bis 100 Mikron enthält.

37. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 36, worin das erwähnte flüchtige Polymere verdampft und/oder sich bei einer Temperatur von nicht höher als etwa 600°C zersetzt.

38. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 37, worin das erwähnte flüchtige Polymere aus einer oder mehreren der Gruppen ausgewählt ist, bestehend aus Acrylharzen, Vinylharzen, Celluloseacetat, gehärteten Epoxyharzen, Polyimidharzen, Copolymeren und Terpolymeren, und vernetzten Modifikationen derselben.

39. Das Verfahren von Anspruch 38, worin das erwähnte flüchtige Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol und Polyethylen ausgewählt ist.

40. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 39, worin das Tensid in einer Menge im Bereich von 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht der rohen Beschickung, vorhanden ist.

41. Das Verfahren von irgendeinem der Ansprüche 21 bis 40, worin die verwendeten Kügelchen eine monodisperse Größenverteilung von ungefähr dem Nenndurchmesser haben.

42. Ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Siliciumcarbid-Sinterkörpers mit einer Porosität von 2 bis weniger als 9 Vol.-% und Poren, welche gleichmäßig durch das Siliciumcarbid

verteilt sind, frei sind von Zusammenschaltung mit benachbarten Poren, geschlossen und sphärisch in der Form und einen Nenndurchmesser von 50 bis 200 Mikron haben, wobei das Verfahren umfaßt:

- (a) Herstellen einer Mischung, enthaltend (1) 75 Gew.-% bis 95 Gew.-% Siliciumcarbid; (2) 0,3 Gew.-% bis 3 Gew.-% Bor; (3) 0,3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Kohlenstoffquelle; und (4) 1,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Bindemittel;
- (b) Herstellen einer Dispersion, enthaltend ein flüchtiges Polymeres in der Form von sphärischen Kügelchen mit einem Nenndurchmesser von 50 bis 200 Mikron, dispergiert in einem inerten Lösungsmittel und zumindest ein Tensid;
- (c) Rühren der erwähnten Mischung und Zusetzen der erwähnten Dispersion dazu unter Herstellung einer Aufschlammung, wobei die Dispersion in einer Menge zugesetzt ist, ausreichend, um von 1 bis 4 Gew.-% des flüchtigen Polymeren, basierend auf dem Gewicht des Siliciumcarbids, des Sinterungselements, der Kohlenstoffquelle, des Bindemittels und des darin flüchtigen Polymeren, zu liefern;
- (d) Trocknen der erwähnten Aufschlammung, liefernd die rohe Beschickung als ein fließbares Pulver;
- (e) Zusammendrücken des rohen Beschickungspulvers in einen Rohkörper von gewünschter Form; und
- (f) Sintern des erwähnten Rohkörpers bei einer Temperatur zwischen 2060°C und 2200°C unter einer Inertatmosphäre, um den erwähnten porösen Siliciumcarbid-Sinterkörper zu erhalten.

43. Das Verfahren von Anspruch 42, worin die Kügelchen einen Nenndurchmesser von 50 bis 100 Mikron haben.

44. Das Verfahren von Anspruch 43, worin die Kügelchen eine monodisperse Größenverteilung von etwa dem Nenndurchmesser haben.

31.03.00

93.304946.2

1/3

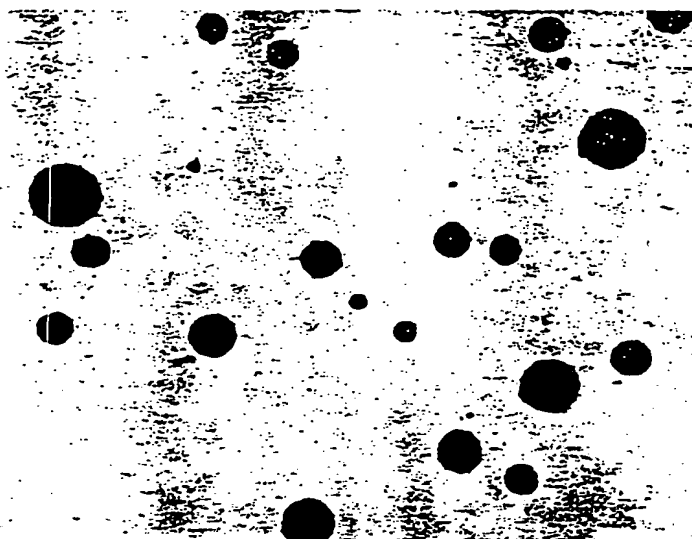


FIG. 1

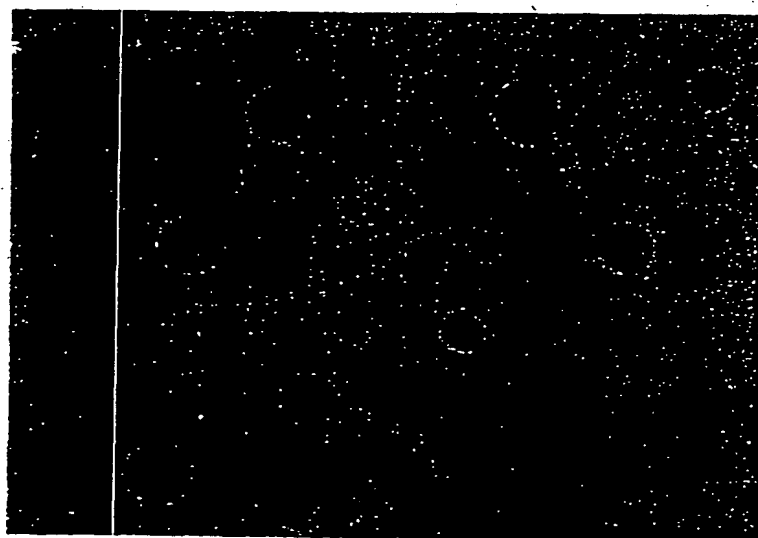


FIG. 2

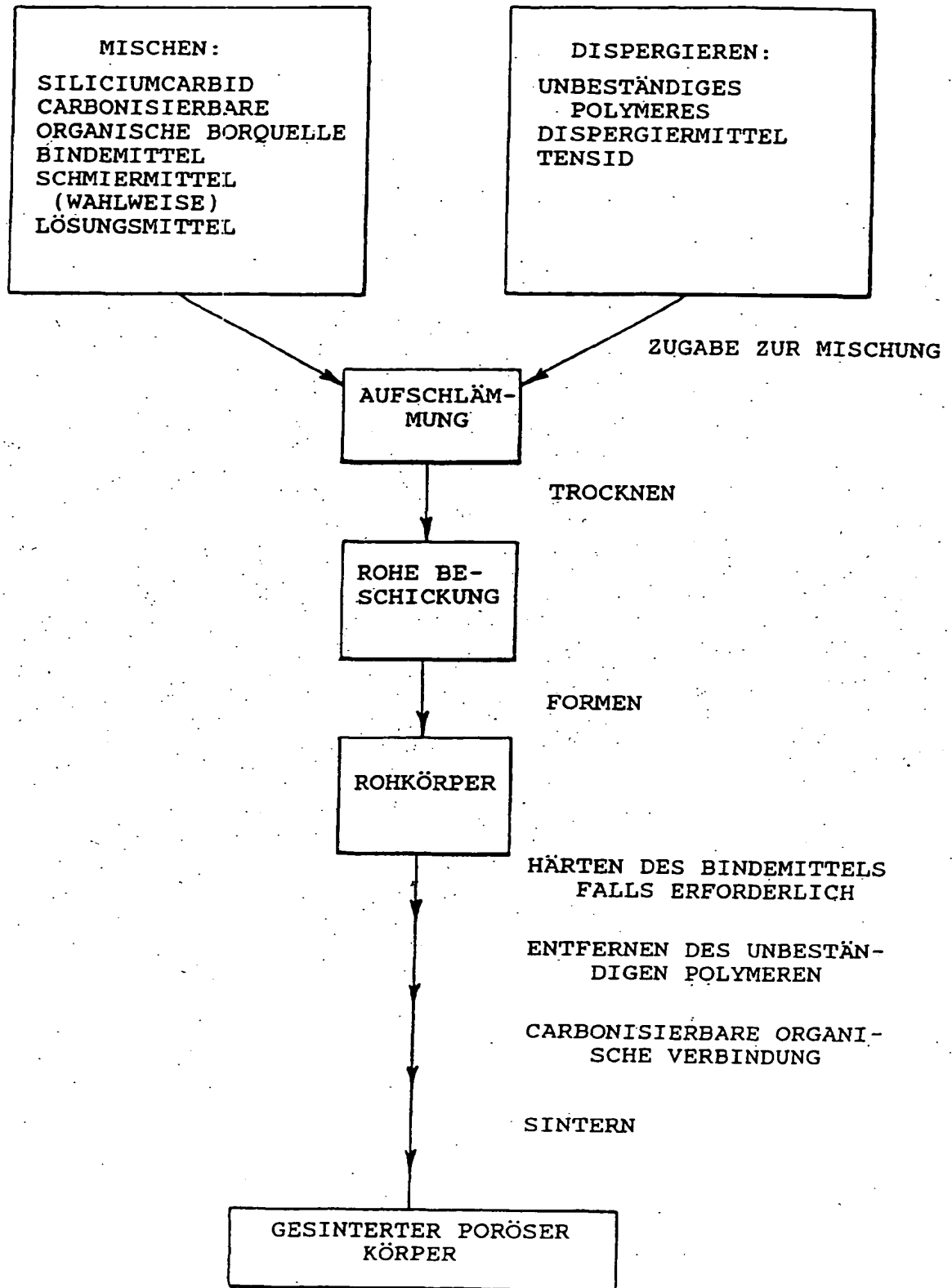


FIG. 3

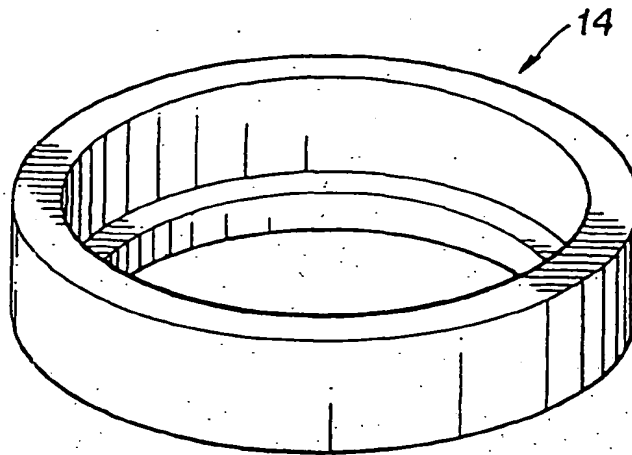


FIG. 4

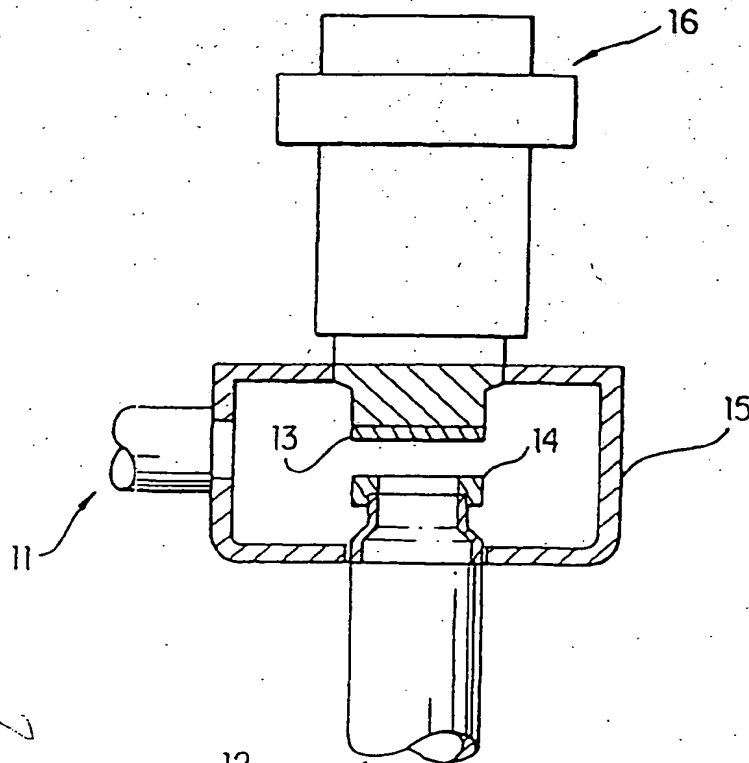


FIG. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.